

MANUFACTURE OF CIRCUIT WIRING BOARD

Publication number: JP4186893

Publication date: 1992-07-03

Inventor: OGASAWARA SHUICHI

Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO

Classification:

- International: **H01L21/60; H05K3/06; H01L21/02; H05K3/06; (IPC1-7): H01L21/60; H05K3/06**

- European:

Application number: JP19900314422 19901121

Priority number(s): JP19900314422 19901121

Report a data error here

Abstract of JP4186893

PURPOSE:To obtain a circuit wiring board which can maintain its electrical insulating property even under a high-humidity high-temperature condition by dissolving the surface of a polyimide resin exposed by dissolving a metallic layer with a solution prepared by using one aqueous solution of or by mixing two or more aqueous solutions selected out of hydrazine, ethylenediamine, and an alkali metal oxide and further dissolving the surface with a solution prepared by using one kind of or by mixing two or more kinds of N-methyl-2-pyrrolidine. **CONSTITUTION:**A copper film is etched with an aqueous solution containing ferric chloride. Then the affected part of the exposed polyimide resin on the surface of a substrate is removed by dipping the substrate in a hydrazine hydrate solution. Thereafter, a produced treated layer is removed by further dipping the substrate in an N,N-dimethylacetamide solution.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平4-186893

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月3日

H 05 K 3/06
H 01 L 21/60
H 05 K 3/06

3 1 1 A 6921-4E
W 6918-4M
P 6921-4E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 回路配線板の製造方法

⑯ 特 願 平2-314422

⑰ 出 願 平2(1990)11月21日

⑱ 発 明 者 小 笠 原 修 一 千葉県市川市中国分3-18-35

⑲ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号

明 細 書

1. 発明の名称

回路配線板の製造方法

2. 特許請求の範囲

ポリイミド樹脂の表面をエッチング処理し、触媒を付与した後無電解めっき法によって、あるいは必要に応じて引続き行われる電気めっきによって金属層を形成した基板の金属層を部分的に溶解することによって回路を形成する工程において、金属層を溶解後、露出したポリイミド樹脂表面を、最初にヒドラジン、エチレンジアミン、およびアルカリ金属水酸化物水溶液の中から選ばれる1種、あるいは2種以上の組合せによって得られる溶液で溶解除去し、次いで N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、および N-メチル-2-ピロリジノンのの中から選ばれる1種、あるいは2種以上の組合せによって得られる溶液で溶解除去することを特徴とする回路配線板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリイミド樹脂に無電解めっき法により金属層を形成した基板を用いて回路配線板を製造する際の回路間の絶縁性を改良する回路配線板の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

ポリイミド樹脂は優れた耐熱性を有し、また機械的、電氣的、化学的特性においても他のプラスチック材料と同等以上であるため、電子機器等の素材として良く用いられている。例えば、プリント配線板(PWB)、フレキシブルプリント回路(FPC)やテープ自動ボンディング(TAB)実装等はこのポリイミド樹脂フィルム上に銅被膜を形成して得た銅ポリイミド基板を加工して製造されるが、このようなFPC、TAB用の素材となる銅ポリイミド基板は従来、ポリイミド樹脂フィルムと銅箔とを接着剤を用いて貼り合わせるラミネート法で得るのが一般的である。しかしラミネート法では接着剤の耐熱性や耐薬品性が充分でないため、ボンディングの際に発生する熱衝撃に

よって銅箔が樹脂部から剥離したり、銅被膜のエッチング処理の際に接着剤にイオン吸着が起こり、形成された回路間隔が狭い場合に絶縁不良を起こす恐れがあった。この欠点を解消するためポリイミド樹脂に直接金属層を形成する方法が提案されている。この方法はポリイミド樹脂表面をエッチング処理によって親水化した後、パラジウム、銀等でポリイミド樹脂表面に触媒を付与し無電解めっきを施すというものである。

この方法に従えば、ポリイミド樹脂表面に接着剤を介さずに直接金属層を形成できるようになったが、このようにして得られた銅ポリイミド基板のめっき界面には、エッチング処理により形成された塩素イオン等の不純物を含む親水性の変質層および触媒金属が存在し、該基板を用いPWB、FPC、TAB等の回路配線板を製造しこれを電子部品として使用した場合、電気絶縁性を低下させるという問題がある。

本発明者等は、無電解めっき法によって得られた基板を用いて回路配線板を製造する際、基板の

金属層を部分的に溶解することによって回路を形成する工程において、金属層を溶解後、露出したポリイミド樹脂表面の変質層をヒドラジン、エチレンジアミン、アルカリ金属水酸化物水溶液等を単独であるいは組合せにより得られる溶液でポリイミド樹脂の一部と共に溶解することにより上記問題を解決する方法を提案してきている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記方法により、無電解めっき法によって得られた銅ポリイミド基板を用いて電気絶縁性に優れた回路配線板を製造することが可能となったものの、該回路配線板を85℃、85%RHの高温高湿度環境下に長時間保持した場合、回路間の絶縁抵抗が大幅に低下する問題が発生した。これは該回路配線板を長期間使用した場合の信頼性を欠くばかりでなく、銅のマイグレーションによる回路間の絶縁不良や短絡といった問題を引き起こす可能性を示すものである。

本発明の目的は、無電解めっき法により得られた銅ポリイミド基板を用いて高温高湿度環境下に

においても電気絶縁性を失わない回路配線板を製造する方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は前記方法により得られた回路配線板が高温高湿度環境下に長時間保持した場合に回路間の電気絶縁性が大幅に低下する問題について種々研究を行った結果、該回路配線板の製造工程において金属層を溶解後露出したポリイミド樹脂をヒドラジン、エチレンジアミン、アルカリ金属水酸化物水溶液等を単独であるいは組合せにより得られる溶液で溶解した際、該回路間に存在する塩素イオン等の不純物を含んだ変質層や触媒金属は除去されるものの、該溶解処理により回路間に親水性に富んだ処理層が新たに形成され、該回路配線板を高温高湿度環境下に長時間保持した場合該処理層に吸着した水分が回路間の絶縁抵抗を大幅に低下させること等を見だし本研究を完成するに至った。

即ち、上記の問題を解決するための本発明の方法は、ポリイミド樹脂の表面をエッチング処理し、

触媒を付与した後無電解めっき法によって、あるいは必要に応じて引続き行われる電気めっきによって金属層を形成した基板の金属層を部分的に溶解することによって回路を形成する工程において、金属層を溶解後、露出したポリイミド樹脂表面を2段にわけて溶解することを特徴とする回路配線板の製造方法であり、第1段の溶解除去をヒドラジン、エチレンジアミン、およびアルカリ金属水酸化物水溶液の中から選ばれる1種、あるいは2種以上の組合せによって得られる溶液で行い、第2段の溶解除去をN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、およびN-メチル-2-ピロリジノンのの中から選ばれる1種、あるいは2種以上の組合せによって得られる溶液で行うものである。

〔作用〕

本発明の方法において、ポリイミド樹脂の第1段の溶解は塩素イオン等の不純物を含んだ変質層や触媒金属を溶解除去することを目的とする。しかし、溶解に用いるヒドラジン、エチレンジアミ

ン、およびアルカリ金属水酸化物水溶液の中から選ばれる1種、あるいは2種以上の組合せによって得られる溶液は変質層を溶解するばかりでなく、回路間にポリアミド酸を多く含んだ処理層をも同時に形成してしまう。よって、本発明の課題を解決するためには該処理層を溶解除去することが必要である。しかし、この際にポリイミド自身を溶解すると必ず処理層が形成されるため、処理層のみを溶解する溶液を用いることが必要となる。しかし、このような処理層のみを溶解する溶液では回路間に存在する塩素イオン等の不純物を含んだ変質層は溶解除去できないので必ず変質層を事前に溶解除去しておくことが必要となる。

本発明において行う第2段の溶解処理に用いるN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、およびN-メチル-2-ピロリジノンにポリイミド樹脂自身を溶解する作用を持たないものであり、溶解処理に際してはこれらの中から選ばれる1種、あるいは2種以上の組合せによって得られる溶液を使用する。

ブトン 200 H 型のポリイミド樹脂フィルム試料の片面をシールし 50 重量%の抱水ヒドラジンを含有する水溶液に 25℃で2 分間浸漬しエッチング処理を行った後、水洗し、奥野製薬製 OPC-80 キャタリストMを使用して 25℃で 5 分間キャタライジングを行い、水洗後奥野製薬製 OPC-555 アクセレーターを使用して25℃で 7 分間アクセレーティングを行い充分水洗した。以上の前処理工程を経た後片面に施したシールを除去し以下に示す条件で銅の無電解めっきを行った。

(浴組成)

CuSO ₄ ·5H ₂ O	:	10 g/l
EDTA·2Na	:	30 g/l
37% HCHO	:	5 ml/l
ジエタノール	:	10 ml/l
PEG#1000	:	0.5 g/l

(めっき条件)

温度	:	65℃
攪はん	:	空気
時間	:	5 分

本発明において行うポリイミド樹脂の第1段および第2段の溶解処理条件は、該基板の無電解めっき前処理および無電解めっき処理条件によって一概に決定できないため、あらかじめ予備実験等で最適条件を求めておく必要があるが、一般的には第1段の溶解処理は該変質層および触媒金属を除去できる最低限の処理でとどめた方が好ましい。これは第1段の溶解処理によって形成される処理層の厚みをできるだけ薄くすることによって第2段の溶解処理を迅速にかつ確実に行うことが可能となるためである。

また、無電解めっき法によって銅ポリイミド基板を得る方法は公知の方法を用いて差し支えないが、本発明者らが開示したポリイミド樹脂表面にめっき被膜を形成後基板に適切な温度で熱処理を施すことによって得られた銅ポリイミド基板に本発明法を適用すればさらに熱的、電気的、化学的に安定した回路配線板が得られる。

[実施例 1]

30 × 30 cm の大きさの東レ・デュポン社製カ

pH : 12.5

得られた無電解銅めっき被膜の厚さは 0.2 μm であった。

その後該基板に以下に示す条件で電気銅めっきを施した。

(浴組成)

CuSO ₄ ·5H ₂ O	:	80 g/l
H ₂ SO ₄	:	180 g/l

(めっき条件)

温度	:	25℃
陰極電流密度	:	3 A/dm ²
攪はん	:	空気攪はん及び

カソード ロッカー

時間 : 1 時間

得られた基板の銅被膜の厚さは 35 μm であった。その後該基板上に幅 1 mm、長さ 10 mm の2本のリードが長辺を 0.2 mm の間隔で向かい合って形成されるように銅被膜を塩化第2鉄を含有する水溶液でエッチングした。

さらに該基板表面に露出したポリイミド樹脂を、

該基板を抱水ヒドラジン溶液に 25℃で 3 秒間浸漬することによって変質層の溶解除去を行った。その後該基板を 50℃の N,N-ジメチルアセトアミド溶液に 5 分間浸漬して発生した処理層を溶解除去した。上記の処理を施した後、得られた回路配線板のリード間の絶縁抵抗値を測定したところ 250 V 印加状態で $8.7 \times 10^{12} \Omega$ であり、さらに該回路配線板を 85℃、85%RH 環境下に 1000 時間保持した後リード間の絶縁抵抗値を測定したところ 250 V 印加状態で $6.9 \times 10^{11} \Omega$ であった。これは該回路配線板を電子部品として使用した場合十分な信頼性が得られることを示している。

[実施例 2]

ポリイミド樹脂の第 2 段の処理層の溶解除去を 40℃の N,N-ジメチルホルムアミド溶液に 10 分間浸漬することによって行った以外は実施例 1 と同様な手順で回路配線板を製造した。

得られた回路配線板のリード間の絶縁抵抗値は 250 V 印加状態で $8.5 \times 10^{12} \Omega$ であり、さらに該回路配線板を 85℃、85%RH 環境下に 1000

で銅ポリイミド基板を作成し、得られた基板を真空加熱炉に静置して真空度 10^{-4} torr において昇温速度 10℃/min. で昇温し、400℃で 1 時間の熱処理を施した後、室温まで冷却した。

その後該基板に実施例 1 と同様な手順によりリードを形成しリード間の絶縁抵抗を測定したところ 250 V 印加状態で $1.3 \times 10^{13} \Omega$ であり、さらに該回路配線板を 85℃、85%RH 環境下に 1000 時間保持した後リード間の絶縁抵抗値を測定したところ 250 V 印加状態で $3.8 \times 10^{12} \Omega$ であった。これは該回路配線板を電子部品として使用した場合十分な信頼性が得られることを示している。

[比較例 1]

ポリイミド樹脂の第 2 段の処理層の溶解除去を行わない以外は実施例 1 と同様な手順で回路配線板を製造した。

得られた回路配線板のリード間の絶縁抵抗値は 250 V 印加状態で $3.6 \times 10^{12} \Omega$ であり、さらに該回路配線板を 85℃、85%RH 環境下に 1000 時間保持した後リード間の絶縁抵抗値を測定した

時間保持した後リード間の絶縁抵抗値を測定したところ 250 V 印加状態で $5.2 \times 10^{11} \Omega$ であった。これは該回路配線板を電子部品として使用した場合十分な信頼性が得られることを示している。

[実施例 3]

ポリイミド樹脂の第 2 段の処理層の溶解除去を 60℃の N-メチル-2-ピロリジノン溶液に 10 分間浸漬することによって行った以外は実施例 1 と同様な手順で回路配線板を製造した。

得られた回路配線板のリード間の絶縁抵抗値は 250 V 印加状態で $8.7 \times 10^{12} \Omega$ であり、さらに該回路配線板を 85℃、85%RH 環境下に 1000 時間保持した後リード間の絶縁抵抗値を測定したところ 250 V 印加状態で $6.9 \times 10^{11} \Omega$ であった。これは該回路配線板を電子部品として使用した場合十分な信頼性が得られることを示している。

[実施例 4]

ポリイミド樹脂の無電解めっき前処理におけるエッチング処理を 90 重量%の硫酸を含有する水溶液を用いて行った以外は実施例 1 と同様な手順

ところ 250 V 印加状態で $4.9 \times 10^9 \Omega$ であった。これは該回路配線板を電子部品として長期間使用した場合銅のマイグレーションによる回路間の絶縁不良、短絡等の発生が予想され十分な信頼性が得られない。

[比較例 2]

ポリイミド樹脂の第 1 段の変質層の溶解除去、および第 2 段の処理層の溶解除去を行わない以外は実施例 1 と同様な手順で回路配線板を製造した。

得られた回路配線板のリード間の絶縁抵抗値は 250 V 印加状態で $2.2 \times 10^9 \Omega$ であり、さらに該回路配線板を 85℃、85%RH 環境下に 1000 時間保持した後リード間の絶縁抵抗値を測定したところ 250 V 印加状態で $5.7 \times 10^7 \Omega$ であった。これは該回路配線板を電子部品として長期間使用した場合銅のマイグレーションによる回路間の絶縁不良、短絡等の発生が予想され十分な信頼性が得られない。

[比較例 3]

ポリイミド樹脂の第 1 段の変質層の溶解除去を

行わない以外は実施例 1 と同様な手順で回路配線板を製造した。

得られた回路配線板のリード間の絶縁抵抗値は 250 V 印加状態で $9.7 \times 10^8 \Omega$ であり、さらに該回路配線板を 85 °C、85 %RH 環境下に 1000 時間保持した後リード間の絶縁抵抗値を測定したところ 250 V 印加状態で $6.8 \times 10^7 \Omega$ であった。これは該回路配線板を電子部品として長期間使用した場合銅のマイグレーションによる回路間の絶縁不良、短絡等の発生が予想され十分な信頼性が得られない。

[発明の効果]

本発明の方法によれば、無電解めっき法により得られた銅ポリイミド基板を用いて回路配線板を製造する際、該回路間に存在する塩素イオン等の不純物を含む変質層および触媒金属を新たな親水性に富む処理層を形成せずに除去できるため、該回路配線板を高温高湿度環境下においても充分電気絶縁性のとれた回路配線板を製造することが可能となり、該回路配線板を電子部品として長期間

用いた場合回路間の絶縁性が充分確保され、銅のマイグレーション等による回路間の絶縁不良、短絡等の危険性の少ないきわめて信頼性の高い回路配線板を得ることができる。

特許出願人 住友金属鉱山株式会社